

## ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による共役ジエン類の重合

(小山高専<sup>1</sup>・長岡技科大<sup>2</sup>・弘前大<sup>3</sup>) ○塚原翔<sup>1</sup>・植田泰之<sup>1</sup>・加藤岳仁<sup>1</sup>・戸田智之<sup>2</sup>・太田俊<sup>3</sup>・西井圭<sup>1</sup>

Polymerization of Conjugated Dienes by Bis(benzimidazole)NiCl<sub>2</sub> Catalyst Systems (<sup>1</sup>National Institute of Technology, Oyama College, <sup>2</sup>Nagaoka University of Technology, <sup>3</sup>Hirosaki University) ○Kakeru Tsukahara,<sup>1</sup> Yasuyuki Ueda<sup>1</sup>, Takehito Kato<sup>1</sup>, Tomoyuki Toda<sup>2</sup>, Shun Ohta<sup>3</sup>, Kei Nishii<sup>1</sup>

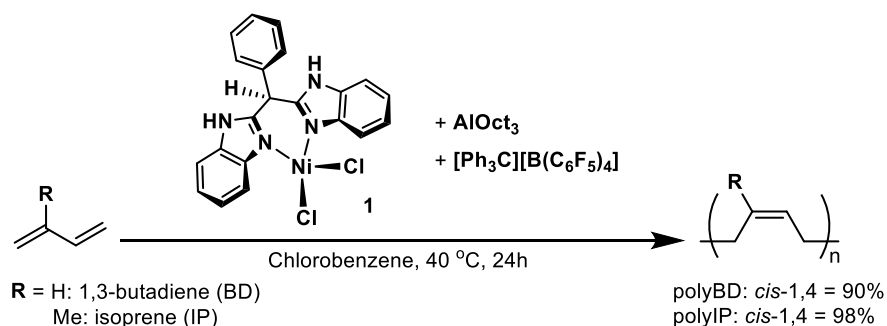
We recently reported the adsorption/desorption of polar volatile organic compounds by the crystals of bis(benzimidazole)NiCl<sub>2</sub> (**1**)<sup>1)</sup>. However, the catalytic performance in the polymerization of complex **1** has not been studied. Moreover, studies on the stereo-selective polymerization of conjugated dienes by nickel catalyst systems were very limited<sup>2)</sup>.

In this study, we examined the polymerization of 1,3-butadiene (BD) and isoprene (IP) in chlorobenzene at 40 °C by use of complex **1** activated with AlOct<sub>3</sub> and [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. This catalyst system provides relatively high *cis*-1,4 selectivity polymers with low molecular weight (*cis*-1,4-polyBD: 90%, *M<sub>n</sub>* = 9,300, *cis*-1,4-polyIP: 98%, *M<sub>n</sub>* = 20,000). In addition, we will also report the polymerization of BD and IP by the same catalyst system under various conditions.

**Keywords:** Nickel catalyst; isoprene; 1,3-butadiene; *cis*-1,4; polymerization

われわれは最近、ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体 (**1**) の結晶が極性基含有揮発性有機化合物を吸着・脱離することを見出した<sup>1)</sup>。しかし、本錯体を用いた重合触媒の性能に関する研究は進んでいない。さらに、ニッケル錯体触媒系を用いた共役ジエン類の高立体特異性重合の報告例は少ない<sup>2)</sup>。

本研究では、ブタジエン (BD) とイソプレン (IP) の重合を錯体 **1**, トリオクチルアルミニウム (AlOct<sub>3</sub>) および[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]を組み合わせた触媒系で検討した。重合はクロロベンゼン中、40 °Cで行った。得られたポリマー (polyBD, polyIP) は比較的低い分子量であったが、シス選択率は 90%以上 (*cis*-1,4-polyBD: 90%, *M<sub>n</sub>* = 9,300, *cis*-1,4-polyIP: 98%, *M<sub>n</sub>* = 20,000) を示した。発表では、他のトリアルキルアルミニウムを用いた重合についても検討したのであわせて報告する。



1) S. Ohta, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 4046.

2) G. Ricci, *et al.*, *Macromolecules* **2021**, *54*, 5879.